

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-148953

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)6月12日

G 01 N 27/12

B-6843-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 窒素酸化物検出素子

⑮ 特 願 昭62-305893

⑯ 出 願 昭62(1987)12月4日

⑰ 発 明 者 石 村 究 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-2  
 ⑰ 発 明 者 尾 崎 和 行 神奈川県大和市草柳2-8-1  
 ⑱ 出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

## 明 細 書

## 1 発明の名称

窒素酸化物検出素子

## 2 特許請求の範囲

1. 表面側に電極部分を覆うフタロシアニン-金属錯体真空蒸着膜を形成させた絶縁性基板において、蒸着膜上に有機高分子保護膜を被覆すると共に基板に加熱機構を設けてなる窒素酸化物検出素子。

2. フタロシアニン-金属錯体がフタロシアニン-鉛錯体である特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物検出素子。

3. 加熱機構が基板裏面側に形成された金属薄膜ヒーターである特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物検出素子。

4. 電極および金属薄膜ヒーターが金/クロム積層薄膜である特許請求の範囲第1項または第3項記載の窒素酸化物検出素子。

## 3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、窒素酸化物検出素子に関する。更に詳しくは、絶縁性基板上にフタロシアニン-金属錯体真空蒸着膜を設けた窒素酸化物検出素子に関する。

## 〔従来の技術〕

フタロシアニンまたはその金属錯体の薄膜についてのガス応答性が検討されており、この場合の薄膜の形成は、これらの物質を溶解させる適当な溶媒がないため、真空蒸着による製膜法がとられている(J. Phys. Chem. Solids 第44巻第833~8頁、1983)。

このような真空蒸着法によって製膜されたフタロシアニン-金属錯体系の薄膜は、窒素酸化物などのガスの感応性膜として用いる場合には、性能向上のための加熱処理を必要としている。しかしながら、加熱すると錯体分子が配向し、錯体薄膜の膜強度を低下させるという問題を生ずる。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで、本発明者らは、ガス感応性膜としての性能を向上させるための加熱に際し、錯体分子の

配向を抑制し、錯体薄膜の脆化を防止する方法についての検討を行ない、その結果錯体薄膜に有機高分子保護膜を設けることにより、かかる課題が効果的に解決されることを見出した。

従って、本発明の目的は、ガス感应性膜としてのフタロシアニン-金属錯体薄膜の加熱処理による膜強度の低下を有効に防止した窒素酸化物検出素子を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明に係る窒素酸化物検出素子は、表面側に電極部分を覆うフタロシアニン-金属錯体真空蒸着膜を形成させた絶縁性基板において、蒸着膜上に有機高分子保護膜を被覆すると共に基板に加熱機構、好ましくは基板裏面側に金属薄膜ヒーターを設けてなる。

かかる窒素酸化物検出素子の一態様が第1図に示されており、アルミナ基板、石英基板、ガラスプレートなどの絶縁性基板1の表面側(a)に金/クロム(約100~10000Å/約100~1000Å)くし形電極2が形成されており、そのくし形部分にはフタロシアニン-鉛錯体薄膜5が形成されている。

作用する。

#### 〔発明の効果〕

NO<sub>x</sub>などNO<sub>x</sub>ガスの検出に用いられる絶縁性基板上のフタロシアニン-金属錯体真空蒸着膜は、そのガス感应性を高めるための加熱処理により脆化するが、そこに有機高分子保護膜を被覆することにより、それを有効に防止することができる。

即ち、窒素酸化物検出素子としての性能を殆んど損なうことなく、ガス感应性膜の脆化に起因する検出機能の劣化を効果的に抑制することができる。これにより、検出素子としての寿命の延長および振動などに対する耐環境性の向上も図ることができる。

#### 〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

##### 実施例

第1図に図示された態様の窒素酸化物検出素子を作成した。即ち、アルミナ基板(10×10×0.25mm)の表面側にはくし形電極を、また裏面側には加熱用ヒーターをそれぞれ金/クロム積層薄膜として

シアニン-金属錯体真空蒸着膜および有機高分子保護膜3が順次積層されており、また基板裏面側(b)には、金/クロム電極4、4'に接続された同材質の薄膜ヒーター5が設けられている。

絶縁性基板表面側への電極および錯体真空蒸着膜の形成は、従来法にならって行われる。真空蒸着されるフタロシアニン-金属錯体としては、鉛、亜鉛、コバルト、銅、鉄、ニッケルなどの錯体を用いられるが、応答性の点ですぐれている鉛錯体が好んで用いられる。

錯体真空蒸着膜上への有機高分子保護膜の形成は、ポリビニルブチラール、ポリスチレン、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどの有機高分子物質をそれぞれの可溶性溶媒に溶解させた溶液(濃度約0.1~10%)としてコーティングし、自然乾燥させることにより行われる。

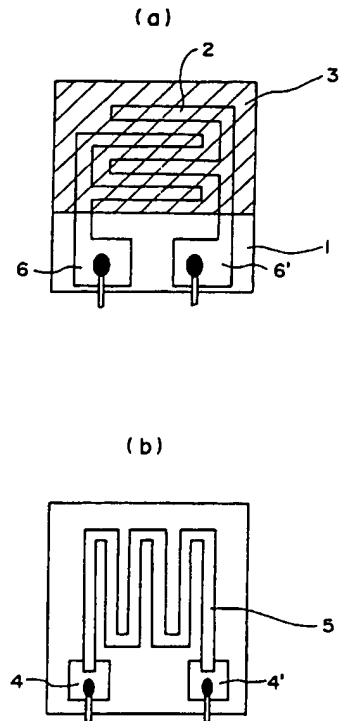
一方、絶縁性基板の裏面側に形成されるヒーターは、表面側に設けられる電極と同様の手法により形成され、窒素酸化物検出素子自体の温度(加熱温度約80~200℃)を一定に保持せしめるように

形成させ、くし形電極上にはフタロシアニン-鉛錯体を $5 \times 10^{-5}$ Torrの真空下で蒸着させ、形成された鉛錯体真空蒸着膜(厚さ4000Å)上に0.5%ポリビニルブチラールメタノール溶液を塗布し、自然乾燥させて保護膜を形成させた。

このようにして作成された窒素酸化物検出素子を、裏面側に設けられた加熱用ヒーターにより表面温度を80℃に保ちながら、流通系雰囲気温度約25℃(室温)で、二酸化窒素濃度と抵抗値との関係を測定した。その結果は第1図のグラフに示されており、ここでは保護膜を設けたものと設けないものについて加熱24時間後または160時間後のデータを示しているが、加熱100時間後迄は両者の間に応答速度および感度に殆んど差は認められなかった。

また、160時間加熱後、保護膜なしのフタロシアニン-鉛錯体真空蒸着膜にのみ、脆化による膜強度の低下が認められた。更に、160時間加熱した検出素子について、その表面の状態を電子顕微鏡で観察すると、保護膜なしのものについては無

第1図



数のクラックが認められたが、保護膜ありのものについては錯体真空蒸着膜にクラックの発生は認められなかった。このことから、加熱による錯体真空蒸着膜の脆化は、このようなクラックの発生に原因するものと思われるが、保護膜はクラック発生の抑止に効果があることが分る。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る窒素酸化物検出素子の一態様の表面図(a)および裏面図(b)である。また、第2図は、 $\text{NO}_2$ 濃度と素子抵抗との関係を示すグラフである。

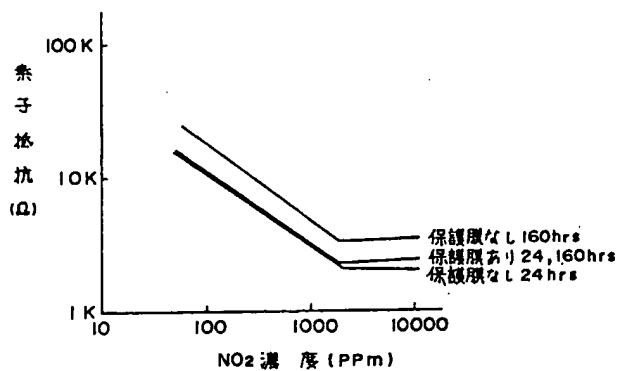
(符号の説明)

- 1 .....絶縁性基板
- 2 .....くし形電極
- 3 .....高分子保護膜
- 5 .....加熱用ヒーター

代理人

弁理士 吉田 俊夫

第2図



手続補正書 (自発)

昭和63年3月18日

特許庁長官 小川 邦夫殿

1 事件の表示

昭和62年特許願第305893号

2 発明の名称

窒素酸化物検出素子

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (438) エヌオーケー株式会社

4 代理人 (〒105)

住所 東京都港区芝大門一丁目2番7号

阿藤ビル501号

氏名 (6600) 弁理士 吉田 俊夫

電話 (03)433-6347番



5 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6 補正の内容

第6頁第10行の「第1図」を『第2図』に訂正する。